Über die

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salol.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Grossherzogl. Landes-Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Kerkhof

aus Osnabrück.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1899.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0111

Einleitung.

Das Verhalten wasserfreier Phosphorsäure gegen Phenole und aromatische Oxyester studierten zuerst Hlasiwetz und Graf Grabowski, indem sie Phosphorpentoxyd in verschiedenen Verhältnissen auf Phenol und ätherische Öle einwirken liessen; sie erhielten bei mehreren Versuchen organische Phosphorsäureverbindungen, ohne jedoch die Konstitution und näheren Eigenschaften dieser Körper aufzuklären.[1]

O. Rembold's Versuche führten kurze Zeit später[2] zur Erkenntnis der Einwirkungsprodukte von Phosphorpentoxyd auf Phenol. Er erhielt eine Mischung von Mono- und Diphenylphosphorsäuren, oder nach der (im Folgenden angewandten) Nomenclatur von Michaelis[3] von Monophenol- und Diphenol-O-phosphinsäure, welche, mit kohlensauren Salzen oder Metalloxyden abgesättigt, meistens ein Gemisch beider Salze gaben. Jedoch beim Absättigen des Säuregemisches mit frisch bereitetem Kupferhydroxyd erhielt er ein in Wasser schwerlösliches Kupfersalz, welches, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, derbe Nadeln der Monophenol-O-phosphinsäure lieferte, die bei 97—98° schmilzt. Einmal gelang es Rembold auch beim Absättigen des Säuregemisches mit kohlensaurem Baryum in der Siedhitze das Baryumsalz der Diphenol-

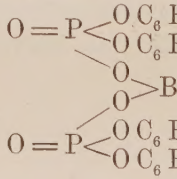
[1] Z. f. Ch. 1866, 393.
[2] Z. f. Ch. 1866, 652.
[3] Ber. 27, 2556.

O-phosphinsäure rein zu gewinnen, bei einem anderen Versuch dieser Art indessen erhielt er wieder Gemische von Baryumsalzen beider Säuren.

Rembold's Versuche, welche auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis von mir wiederholt wurden, konnte ich im wesentlichen durch meine Arbeiten bestätigen. Ich bestrebte mich, hauptsächlich eine grössere Ausbeute an Monophenol-O-phosphinsäuren zu erzielen, indem ich auf Phenol Phosphorpentoxyd im grossen Überschuss bei 130°—150° während 24 Stunden einwirken liess. Doch bei diesen Ausführungen sowohl, als auch bei Einwirkung der Ausgangsprodukte in siedender ätherischer Lösung aufeinander während 12 Stunden erhielt ich stets Diphenol-O-phosphinsäure im grossen Überschuss.

Meine Beobachtung, dass monophenol-O-phosphinsaures Calcium und Barium in kaltem Wasser löslich, unlöslich dagegen in heissem Wasser war, führte zu einer guten Trennung der beiden Säuren aus dem Säuregemisch. Nach Verdünnen der Mischung mit der achtfachen Menge Wasser wurde bei einer Temperatur unter 0° C fein geschlemmtes Bariumkarbonat im Überschuss allmählig unter Umrühren hinzugefügt, bis die Flüssigkeit nach 24 Stunden neutral reagierte. Alsdann wurde filtriert, der Rückstand mit eiskaltem Wasser nachgewaschen, und das Filtrat zur Fällung des Baryumsalzes der Monosäure längere Zeit im Sieden gehalten. Das monophenol-O-phosphinsaure Baryum wurde nun durch Filtration getrennt und aus der Lösung das Baryumsalz der Diphenol-O-phosphinsäure als warzige Kryställchen erhalten.

Baryumbestimmung des Salzes der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
21,88 % Ba.	I. 21,64 %. II. 21,98 % Ba.

Ferner machte ich bei meinen Versuchen die Beobachtung, dass mit der Zeit am Boden des Säuregemisches sich hübsche, nadelförmige Kryställchen absetzten, welche, nach Abgiessen der syrupdicken Flüssigkeit durch vorsichtiges Abwaschen mit Wasser isoliert und aus Chloroform umkrystallisiert, den Schmelzpunkt der Monophenol-O-phosphinsäure zeigten.

Von anderen Arbeiten verdienen hier hauptsächlich die Jacobsen's[1] und A. Rapp's[2] Erwähnung, indem diese Forscher Phenol-O-oxychlorphosphine darstellten und durch Einwirkung von Wasser aus den Chloriden die entsprechenden Phosphinsäuren erhielten.

Auch diese Versuche wurden von mir wiederholt. Ausserdem stellte ich noch einige organische Salze der Monophenol-O-phosphinsäure dar.

Monophenol-O-phosphinsaures Anilin:

$$O=P\begin{cases}O\,C_6H_5\\(OH)_2\end{cases}.NH_2\,C_6H_5.$$

Dieses Salz wurde als krystallinischer Niederschlag erhalten beim Vermischen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle Säure und Anilin. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt es farblose, derbe Nadeln dar, welche bei 188° schmelzen.

Monophenol-O-phosphinsaures Anilin ist, bis 100° erhitzt, beständig, bei höherer Temperatur wird Anilin abgespalten.

Analyse des Anilinsalzes:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}NPO_4$	
C = 53,93 %	C = 53,88 %
H = 5,24 %	H = 5,60 %
N = 5,24 %.	N = 5,47 %.

[1] Ber. 8, 1521.

[2] Ann. 224, 157.

Das Monophenol-O-phosphinsaure Phenylhydrazin:

$$O=P\begin{cases}O\,C_6H_5\\(OH)_2\end{cases}N\,H_2\,N\,H\,C_6H_5$$

wurde in analoger Weise leicht aus seinen Komponenten erhalten in farblosen Nädelchen, welche bei 149° schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{15}N_2PO_4$	
N = 9,93 %	N = 10,02 %

Weitere Arbeiten über die Phosphorsäurederivate der Phenole liegen von Authenrieth[1] und anderen Forschern vor. Von der grössten Bedeutung für die Gewinnung der Phosphorsäureabkömmlinge ist die Entdeckung der Chlor- und Oxychlorphosphine der aromatischen Reihe durch die Arbeiten von A. Michaelis[2] und seinen Schülern geworden, die in einer Reihe von Abhandlungen veröffentlicht worden sind.

Chiozza[3] beschäftigte sich im Jahre 1852 zuerst mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Gaultheriaöl, wobei er konstatierte, dass das ölige Reaktionsprodukt sich wie ein Säurechlorid verhielt, welches sich beim Kochen mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und einfach gechlorte Benzoesäure zersetzte. Gerhardt[4] wiederholte seine Versuche. Er bezeichnete das unter Entwickelung von Chlormethyl und Salzsäure entstehende nicht destillierte Reaktionsprodukt als Salicylsäurechlorid, weil es mit Wasser Salicylsäure, mit Alkohol Salicylalkylester lieferte.

Von Dryon,[5] Gerhardt's Schüler, wurden diese Angaben bestätigt und erweitert, indem er darauf aufmerksam machte, dass bei der Reaktion wenig Phosphor-

[1] Ber. 30, 2369.
[2] Ber. 27, 2556—59.
[3] Ann. 83, 317.
[4] Annal. 89, 363.
[5] Annal. 92, 314.

oxychlorid entstehe, und dass sich das Salicylsäurechlorid weder bei gewöhnlichem, noch bei vermindertem Druck destillieren lasse. In dem Destillat, welches bei gewöhnlichem Druck erhalten wird, befindet sich nach Dryon hauptsächlich o-Chlorbenzoylchlorid und immer auch Salicylsäurechlorid, was er aus dem Verhalten gegen Wasser und Ammoniumkarbonat schloss. Nach diesen Beobachtungen nahm man an, dass das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäuremethylester oder auf freie Salicylsäure das nicht unzersetzt siedende Salicylsäurechlorid sei.

Erst Couper[1] ist es gelungen, den wahren Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure aufzuklären. Er erhielt bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phosphorpentachlorid auf ein Molekül Gaultheriaöl oder Salicylsäure eine farblose, oder leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche bei 290° destillierte. Dieses Destillationsprodukt war nach Couper weder Salicylchlorid noch Chlorbenzoylchlorid, enthielt vielmehr eine phosphorhaltige Verbindung, welche sich beim Behandeln mit kochendem Wasser in Phosphorsäure, Salicylsäure und Salzsäure zersetzte und von ihm als „Trichlorphosphate de salicyle“ erkannt wurde. Als er das Trichlorphosphat rasch erhitzte, zerlegte sich ein Teil unter reichlicher Salzsäureentwickelung, und es destillierte bei 300° eine Flüssigkeit über, aus der sich mit der Zeit im geschlossenen Rohre voluminöse Krystalle absetzten, das „Monochlorphosphate de salicyle“.

Durch langsame Zersetzung, welche beide Chloride durch die Einwirkung feuchter Luft erlitten, erhielt Couper eine feste Säure, welche er als eine gepaarte Verbindung von Phosphorsäure und Salicylsäure betrachtete und „Acide phosphosalicylique“ nannte.

Die von Couper gemachten Erfahrungen wurden

[1] Annal. 109, 369.

später durch die Arbeiten von Anschütz, die teilweise in Gemeinschaft mit Moore und Emery[1] ausgeführt wurden, völlig bestätigt.

Bei der Einwirkung von äquivalenten Mengen Phosphorpentachlorid und Salicylsäure erhielten genannte Forscher eine dem Couper'schen Trichlorphosphat im Verhalten völlig entsprechende, im Vakuum fast unzersetzt siedende Flüssigkeit. Sie nannten diese Verbindung, $C_7 H_4 Cl_3 PO_3$, o-Chlorcarbonyl-o-phosphorsäuredichlorid und gaben ihr die Konstitutionsformel:[2]

$$C_6 H_4 \begin{matrix} COCl & 1 \\ OPOCl_2 & 2 \end{matrix}$$

Auch das von Couper dargestellte „Monochlorphosphate de salicyle" erhielt Anschütz beim raschen Destillieren des Chlorids $C_7 H_4 Cl_3 PO_3$ über 300°. Am besten liess sich dieser Körper von ihm erhalten, indem das Trichlorphosphat mit einer äquivalenten Menge wasserfreier Oxalsäure erhitzt wurde,[3] wobei sich folgender Prozess abspielte:

$$C_6 H_4 \begin{matrix} COCl \\ OPOCl_2 \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} =$$

$$C_6 H_4 \begin{matrix} COCl \\ PO_2 \end{matrix} + CO + CO_2 + 2\,HCl.$$

Die Reaktionsflüssigkeit, welche bei 11 mm Druck und 180° destillierte, schied nach dem Erkalten eine feste krystallinische Masse ab vom Schmelzpunkt 80°.

Anschütz und Moore[4] liessen später ein zweites Molekül Phosphorpentachlorid auf das o-Chlorcarbonyl-o-phosphorsäuredichlorid bei 160° im Rohr längere Zeit einwirken und gelangten auf diese Weise zu einem Chlorid

[1] Annal. 228, 314—21.
239, 314—33.
[2] Annal. 253, 107.
[3] Annal. 228, 318.
[4] Annal. 239, 319.

der summarischen Formel $o-C_7H_4Cl_5PO_2$. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter 11 mm Druck bei 178°—179° unzersetzt siedet. Für diesen Körper stellte Anschütz zwei Konstitutionsformeln auf,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl_3\\OPOCl_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\OPCl_4\end{matrix}$$

von denen letztere Verbindung ein Analogon in dem von Anschütz und Emery[1] dargestellten Phenylphosphorsäuretetrachlorid $C_6H_5OPCl_4$ hat.

Schliesslich, bei Einwirkung eines Moleküls Phosphorpentachlorid auf das Chlorid $C_7H_4Cl_5PO_2$ entsteht das von Anschütz dargestellte o-Chlorbenzotrichlorid

$$C_6H_4<\begin{matrix}Cl & 1\\CCl_3 & 2.\end{matrix}$$

Es sind dieses weisse gut ausgebildete Krystalle, welche bei 30° schmelzen.[2]

Beim Stehenlassen des Chlorids

$$C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\OPOCl_2\end{matrix}$$

an feuchter Luft, oder Behandeln desselben mit kaltem Wasser unter Abkühlung, erhielt Anschütz die o-Carbonylphenyl-o-phosphorsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\OPO(OH)_2\end{matrix}+3H_2O.$$

Sie krystallisiert aus der wässerigen Lösung beim Aufbewahren über Schwefelsäure in warzigen Krystallen vom Schmelzpunkt 142°—143°. Diese Säure würde nach der von A. Michaelis angewandten Nomenklatur[3] als Salicyl-O-phosphinsäure zu bezeichnen sein.

Es erschien hiernach nicht unwahrscheinlich, dass sich auch eine Salol-O-phosphinsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\OPO(OH)_2\end{matrix}$$

---

[1] Annal. 239, 312.

[2] Annal. 239, 321—22.

[3] Ber. 27, 2556.

erhalten liesse, welche mir in mancher Beziehung nicht uninteressant erschien. Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis beschäftigte ich mich daher mit der Einwirkung von Phosphorchloriden auf Salol.

Beim Arbeiten mit Phosphorpentachlorid entstand zunächst ein Salol-O-tetrachlorphosphin,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_6H_5 \\ O.PCl_4 \end{matrix}$$

welches durch längeres Behandeln mit Schwefeldioxyd in das Oxychlorphosphin

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_6H_5 \\ OPOCl_2 \end{matrix}$$

überging. Letzteres endlich lieferte bei der Zersetzung mit Wasser in Benzollösung die Salol-O-phosphinsäure im krystallinischen Zustande.

Sie hat, so erhalten, die Zusammensetzung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_6H_5 \\ OP(OH)_4 \end{matrix} \text{ oder } C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_6H_5 \\ OPO(OH)_2 \end{matrix} + H_2O$$

und verliert ein Molekül Wasser beim gelinden Erwärmen oder beim Trocknen im Exsikkator neben Schwefelsäure. Von dieser Säure liess sich leicht eine Reihe von gut charakterisierten Derivaten erhalten.

Experimenteller Teil.

Salol-O-Tetrachlorphosphin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_6H_5 \\ O.PCl_4 \end{matrix}$$

Um das Salol-O-tetrachlorphosphin darzustellen, liess ich auf ein Molekül Salol (38 g) etwas mehr als ein Molekül Phosphorpentachlorid ($1^1/_3$ Mol. = 50 g) in einem Rundkolben aufeinander einwirken. Schon beim innigen Zusammenmischen der Substanzen mit einem Glasstab machte sich eine beträchtliche Wärmeentwickelung bemerkbar, wobei der Kolbeninhalt sich stark aufblähte. Eine reichliche Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure trat erst beim vorsichtigen Anwärmen des Gemisches ein und liess nach, sobald das ganze Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen war. Man erhielt so eine schwere gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem harten weissen Kuchen von strahlig krystallinischem Gefüge erstarrte. Gegenüber dem Verhalten von Phosphorpentachlorid und seinen organischen Abkömmlingen zeichnete sich diese Verbindung durch verhältnismässig grosse Beständigkeit aus. Von Wasser wurde sie nur allmählich verändert und erst beim Erwärmen gelöst. In gleich träger Weise erfolgte die Zersetzung durch Kalilauge. Doch gelang es nicht, das Tetrachlorphosphin ganz un-

verändert umzukrystallisieren, es traten jedesmal Zersetzungen ein, die sich durch reichliches Entweichen von Chlorwasserstoffsäure aus den angewandten Lösungsmitteln, wie Benzol, Petroläther und Chloroform, kundgaben. Ebensowenig liess sich durch Destillation im luftverdünnten Raum der Körper rein darstellen. Zur Reinigung musste ich mich begnügen, die Verbindung zur Entfernung überschüssigen Phosphorpentachlorids kurze Zeit mit Schwefeldioxyd zu behandeln und das gebildete Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid durch Erwärmen im Vakuum zu entfernen. Mehrere Versuche lehrten, dass die Reinheit des Salol-O-tetrachlorphosphins durch die Reinheit und vollständige Trockenheit der Ausgangsmaterialien wesentlich beeinflusst wurde. Auch hat man die richtigen Mengenverhältnisse genau einzuhalten, bei der Einwirkung eine zu hohe Temperatur zu vermeiden und die Dauer der Einwirkung nach Möglichkeit zu beschränken.

Das Tetrachlorphosphin bildet, so erhalten, eine weisse, krystallinische Masse, die bei etwa 44° schmilzt und in Wasser oder Alkali klar löslich ist. Es entsteht entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{COOC_6H_5}_{OH} + PCl_5 = C_6H_4{<}^{COOC_6H_5}_{O.PCl_4} + HCl.$$

Die Analyse konnte wegen der grossen Schwierigkeit, den Körper rein darzustellen, nur annähernd richtige Zahlen ergeben.

Die quantitative Bestimmung von Chlor und Phosphor ergab folgende Werte:

0,2847 g Substanz gaben 0,4372 Ag Cl,
" " " " 0,0770 $Mg_2P_2O_7$,

entsprechend einem Gehalte von:

Berechnet: für $C_{13}H_9PO_3Cl_4$	Gefunden:
36,79 % Cl	37,98 % Cl
8,03 % P.	7,55 % P.

Orthochlorbenzoesäurephenylester.

$$C_6H_4<^{Cl.}_{COOC_6H_5}$$

Mehrere Male erhielt ich bei der Darstellung des Salol-O-tetrachlorphosphins und bei dem Versuche, dieses umzukrystallisieren als Nebenprodukt in geringen Mengen wasserhelle, derbe Krystalle, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichneten und, qualitativ analysiert, Chlor im Kern, aber keinen Phosphor enthielten. Hiernach lag die Vermutung nahe, dass die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salol unter den geeigneten Bedingungen in zwei Phasen verlaufen kann, dass sich in der ersten Phase der Reaktion das Tetrachlorphosphin, und aus diesem in der zweiten Phase infolge stärkerer Erhitzung unter Abspaltung von Phosphoroxychlorid Orthochlorbenzoesäurephenylester bildet. Der Reaktionsverlauf musste dann im Sinne folgender Gleichungen vor sich gehen:

I. $$C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{OH} + PCl_5 = C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.PCl_4} + HCl.$$

II. $$C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.PCl_4} = C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{Cl} + POCl_3.$$

Um meine Vermutung zu prüfen, erhitzte ich 8 g Salol-O-tetrachlorphosphin im Rohr bei einer Temperatur von 180°—200° während 12 Stunden. Beim Öffnen des erkalteten Rohres machte sich kein Druck bemerkbar; der Inhalt zeigte eine ölige Beschaffenheit und roch stark nach Phosphoroxychlorid. Dieses destillierte ich ab und identificierte ich als solches durch seinen Siedepunkt. Der ölige Rückstand, welcher zur vollständigen Entfernung des noch anhaftenden Phosphoroxychlorids mit destilliertem Wasser mehrmals ausgewaschen wurde, wurde, auf Eis gebracht, nach längerem Reiben schliesslich fest, und stellte dann etwas rötlich gefärbte Krystalle dar. Die Umsetzung war glatt vor sich gegangen, da ich eine nahezu quantitative Ausbeute an dem Ester bekam.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol liess sich die Verbindung leicht im reinen Zustand erhalten.

Die Elementar-Analyse des Esters gab folgende Werte:

0,1579 g Subst. gaben 0,3873 g CO_2 und 0,0628 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_9O_2Cl$	
67,10 % C	66,90 % C
3,87 % H.	4,42 % H.

Die Halogenbestimmung nach Carius führte zu keinem befriedigenden Resultat, indem fünf Analysen unter einander durchaus nicht übereinstimmende Werte gaben, die je nach der Dauer des Erhitzens und der Menge der angewendeten Salpetersäure mehr oder weniger, immer aber beträchtlich unter dem berechneten Wert blieben. So musste die organische Substanz durch Glühen der Verbindung mit Kalk in einer schwer schmelzbaren Glasröhre zerstört, und das gebildete Chlorcalcium auf die Menge Halogen nach gewöhnlicher Methode untersucht werden.

Chlorbestimmung:

0,3452 g Substanz gaben 0,2144 Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_9O_2Cl$	
15,27 % Cl.	15,34 % Cl.

Der (bisher noch nicht bekannte) Orthochlorbenzoesäurephenylester bildet derbe, farblose Krystalle, die bei 37° schmelzen und in Alkohol, Äther, Benzol u. s. w. leicht, in Wasser nicht löslich sind.

Salol-O-oxychlorphosphin.

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_5\\O.POCl_2.\end{cases}$$

Bevor ich diese Verbindung in der unter angegebener Weise aus Salol-O-tetrachlorphosphin erhielt, liess ich wieder-

holt auf Salol Phosphoroxychlorid in verschiedenen Verhältnissen im Rohr unter Druck bei verschiedenen Temperaturen einwirken, indem ich erwartete, dass sich das Oxychlorphosphin nach folgender Gleichung bilden würde:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\OH\end{matrix} + POCl_3 = C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\OPOCl_2\end{matrix} + HCl.$$

Beim Öffnen des Rohres machte sich jedesmal ein grosser Druck bemerkbar, wobei Salzsäuregas in reichlicher Menge entwich. Indessen liess sich aus dem Reaktionsprodukt, eine dicke, rotbraune Flüssigkeit, auf keine Weise das Salol-O-oxychlorphosphin, resp. die entsprechende Säure erhalten. Nach Behandlung der öligen Flüssigkeit sowohl mit Wasser, als auch mit Kalilauge und Salzsäure, wurden jedesmal die Spaltungsprodukte Salicylsäure und Phenol, sowie Salzsäure und Phosphorsäure als allein vorhanden nachgewiesen. Auch eine Destillation im Vakuum führte zu keinem befriedigenden Resultat.

Nun ging ich zur Darstellung des Salol-O-Oxychlorphosphin von entsprechendem Tetrachlorphosphin aus. Nach den Erfahrungen von A. Michaelis[1] nämlich werden alle Derivate des Phosphorpentachlorids, welche den Rest PCl_4 enthalten, leicht durch Schwefeldioxyd in die Oxychlorphosphine übergeführt. Nach diesem Verfahren entwickelte ich aus einer konzentrierten Bisulfitlösung mittels Schwefelsäure einen langsamen Strom von Schwefeldioxydgas, trocknete dieses durch konzentrierte Schwefelsäure und Chlorcalcium und leitete das Gas durch verflüssigtes Salol-O-tetrachlorphosphin, welches im Ölbade auf 130°—135° erwärmt wurde. Gleich zu Anfang der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf den Inhalt des Destillationskolbens verflüchtigte sich eine geringe Menge Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid infolge Zersetzung des überschüssigen Phosphorpentachlorids; dann, nach einer Pause, wurde das weit beständigere Salol-O-tetra-

[1] Annal. 293, 205.

chlorphosphin durch die schwefelige Säure angegriffen, bis erst nach Verlauf von fünf Stunden kein Thionylchlorid mehr überdestillierte und eine völlige Umsetzung erzielt war. Das Salol-O-tetrachlorphosphin ist also gegen Schwefeldioxyd ganz besonders beständig. Nachdem die letzten Spuren anhaftender anorganischen Chloride durch Erwärmen im luftverdünnten Raum entfernt waren, hinterblieb das Oxychlorphosphin als gelbliche Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu rein weissen Krystallen erstarrte. Das Produkt erwies sich schon jetzt als annähernd rein.

Chlorbestimmung:

0,4438 g Substanz gaben 0,3570 g AgCl,
entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_9PO_4Cl_2$	
21,43 % Cl.	19,90 % Cl.

Phosphorbestimmung:

0,3864 g Substanz gaben 0,1183 $Mg_2P_2O_7$,
entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_9PO_4Cl_2$	
9,37 % P.	8,55 % P.

Die Ausbeute betrug von 38 g Salol und 50 g Phosphorpentachlorid 57 g.

Völlig rein wird die Verbindung durch Destillation im luftverdünnten Raum erhalten, wobei jedoch ein ziemlich beträchtlicher Teil Zersetzungen erleidet, sodass diese Methode zur Darstellung grösserer Mengen nicht geeignet ist.

Chlor- und Phosphorbestimmung:

0,3504 g Substanz gaben 0,2935 AgCl,
„ „ „ „ 0,1167 $Mg_2P_2O_7$,
entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_9PO_4Cl_2$	
21,43 % Cl	20,72 % Cl
9,37 % P.	9,30 % P.

Mehrere Analysen des Chlorids gaben nur annähernd auf die berechneten Mengen Chlor und Phosphor stimmende Werte, da es wegen der Begierde, mit der das Oxychlorphosphin Wasser anzieht, schwer ist, gut stimmende Zahlen zu erhalten.

Das Salol-O-oxychlorphosphin bildet weisse, glänzende Krystalle, die bei 70°—71° schmelzen und zwischen 125° und 135° bei 13 mm Druck unter teilweiser Zersetzung destillieren.

Salol-O-phosphinsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_5\\O.PO(OH)_2\end{cases}.$$

Weder direkte Einwirkung von Wasser auf das Salol-O-tetrachlorphosphin oder auf das Salol-O-oxychlorphosphin, noch die Behandlung der Chloride mit Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure führten zu einer entsprechenden Säure, da jedesmal Zersetzungsprodukte derselben in seine Komponenten, in Salicylsäure, Phenol und Phosphorsäure infolge der frei werdenden Salzsäure erhalten wurden. Dagegen liess sich leicht die O-Phosphinsäure durch Zusatz von Wasser zu der Benzollösung des Oxychlorphosphins gewinnen. Zu diesem Zweck wurden in ähnlicher Weise, wie Anschütz[1] das Salicyltrichlorphosphat behandelte, 16 g des Salol-O-oxychlorphosphins in 182 g Benzol gelöst, 2 g Wasser hinzugefügt und das Ganze in einen grossen Glascylinder neben Natronkalk und Ätzkali gebracht. Es sollte auf diese Weise die bei der Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoffsäure von dem Ätzkali absorbiert und so unschädlich gemacht werden.

[1] Ann. 239, 314.

Da die feuchte Salzsäure leichter aufgenommen wird, brachte ich unten in den Cylinder noch eine Schale mit Wasser. Nach mehreren Stunden begann sich die Benzollösung zu trüben, und im Verlauf von 24 Stunden hatte sich die Säure fast quantitativ aus der Benzollösung abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus warmem Benzol ergaben die Analysen, dass die Verbindung

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_5\\O.PO(OH)_2\end{cases} + H_2O$$

vorlag.

Elementar-Analyse:

I. 0,2045 g Substanz gaben 0,3767 g CO_2 und 0,0758 g H_2O,

II. 0,2034 g Substanz gaben 0,3735 g CO_2 und 0,0771 g H_2O,

entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{13}H_{13}PO_7$	I.	II.
50,00 % C	50,24 %	50,08 % C
4,17 % H.	4,12 %	4,21 % H.

Bestimmung des Phosphorgehaltes nach Carius:

I. 0,2673 g Substanz gaben 0,0984 g $Mg_2P_2O_7$,

II. 0,3395 g Substanz gaben 0,1194 g $Mg_2P_2O_7$,

entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{13}H_{13}PO_7$	I.	II.
9,94 % P.	10,25 %	9,82 % P.

Bestimmung des Wassergehaltes der Säure:

Der Versuch, die Krystallwasserbestimmung in einem Luftbade von 110° C auszuführen, schlug fehl, da die Säure sich vollständig zersetzte in Phenol, Salicylsäure und Metaphosphorsäure. Auf 55°—58° C während 24 Stunden erhitzt, gab die Säure ohne Zersetzung ihr Krystallwasser ab, und zwar ergaben 0,3698 g Substanz einen Gewichtsverlust von 0,0238 g.

Berechneter Gewichtsverlust: für $C_{13}H_{13}PO_7$	Gefunden:
5,77 %.	6,43 %.

Der Umstand, dass das Molekül Krystallwasser sehr locker an der Säure anhaftet, die Säure selbst im Exsikkator über Schwefelsäure allmählich zerfloss und nach längerer Zeit wieder fest wurde, veranlasste mich zu einer zweiten Wasserbestimmung, welche zu genaueren Resultaten führte.

0,3411 g Substanz verloren über Schwefelsäure allmählich 0,0138 g, denn im Verlauf von je 8 Tagen betrug der Gewichtsverlust 0,0160 g, 0,0180 g, 0,0194 g. Letzterer Wert blieb constant.

Berechneter Gewichtsverlust: für $C_{13}H_{13}PO_7$	Gefunden:
5,77 %.	5,69 %.

Die Salol-O-phosphinsäure mit 1 Mol. H_2O lässt sich als Derivat der Pentrahydroxylphosphorsäure betrachten, wofür man auch die Existenz eines unten beschriebenen, vierbasischen Silbersalzes anführen kann. Sie würde dann die Konstitution

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.P(OH)_4\end{matrix}$$

besitzen. Sie bildet weisse, perlmutterglänzende Krystalle, die bei 62° schmelzen und in Wasser sehr leicht, und in Chloroform, Eisessig und heissem Benzol leicht löslich sind. Auch in wasserfreiem Äther löst sich diese Säure mit grosser Leichtigkeit, wodurch sie sich physikalisch von der von Anschütz dargestellten Salicyl-O-phosphinsäure unterscheidet. Im Exsiakktor über Schwefelsäure zerfliesst die Säure anfangs und erstarrt dann wieder zu der Säure

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO(OH)_2\end{matrix}.$$

Elementar-Analyse der wasserfreien Salol-O-phosphinsäure:

0,1212 g Substanz gaben 0,2370 g CO_2 und 0,044 g H_2O,
entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{11}PO_6$	
C = 53,06 %	C = 53,33 %
H = 3,74 %.	H = 4,03 %.

Diese Säure bildet derbere Krystalle, als die mit einem Molekül Wasser, und schmilzt bei 83°.

Erhitzt man die Salol-O-phosphinsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.P(OH)_4\end{matrix}$$

für sich im Reagenzglas, so schmilzt sie zu einer wasserhellen Flüssigkeit, dann tritt teilweise Verkohlung ein unter Verbreitung von Phenolgeruch. In der Hauptmenge ergiebt sich hierbei ein Destillat, welches nach dem Erstarren durch den Schmelzpunkt und durch Reaktionen als Salicylsäure identificiert wurde. Es musste hiernach eine Spaltung der Säure im Sinne folgender Formel vor sich gegangen sein:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO(OH)_2\end{matrix} + H_2O =$$

$$HPO_3 + C_6H_5OH + C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\OH.\end{matrix}$$

Löst man die Salol-O-phosphinsäure in Wasser, erhitzt zum Sieden und verdampft zur Trockne, so zieht Wasser Phosphorsäure aus, während Äther Salol aufnimmt. In der wässerigen Lösung wurde nämlich Phosphorsäure sowohl durch Magnesiamixtur, als auch durch Ammoniummolybdanat nachgewiesen. Die ätherische Lösung, auf dem Wasserbad eingedampft, hinterliess einen öligen Rückstand, der sich in Wasser nicht löste. Erst beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wurde die ölige Flüssigkeit ohne Rückstand aufgenommen und nach dem

Neutralisieren mit Salzsäure entstand auf Zusatz von Eisenchlorid die charakteristische Reaktion der Phenole. Es fand also Spaltung im Sinne folgender Gleichung statt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\OP(OH)_2\end{matrix} + H_2O =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\OH\end{matrix} + H_3PO_4.$$

In ähnlicher Weise wirkte auch Erhitzen der Säure mit 3 % Salzsäure. Ich liess auf 0,5750 g Salol-O-phosphinsäure während 5 Stunden im Rückflusskühler auf dem Wasserbad 30 g 3 % Salzsäure einwirken. Die anfangs trübe Flüssigkeit klärte sich und schied ölige Tröpfchen aus, welche nach dem Erkalten krystallinisch wurden. Die Krystalle, welche aus Äther umkrystallisiert wurden, bestanden aus Salol, wie durch die Schmelzpunktsbestimmungen und die Reaktionen nach Dragendorf[1] bewiesen wurde. Die quantitative Bestimmung des Phosphors in der wässerigen Flüssigkeit ergab, dass eine völlige Spaltung in Phosphorsäure und Salol eingetreten war.

0,5750 g Substanz gaben 0,2065 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{13}PO_7$	
P = 9,94 %.	P = 10,03 %.

Bei zweistündigem Erwärmen der Salol-O-phosphinsäure mit 1½ prozentiger Salzsäure auf 37° blieb die Säure dagegen fast unverändert, sodass also auch bei innerer Darreichung die Phosphinsäure den Magen unverändert passieren würde.

Durch Zusatz von Alkali zu Salol-o-phosphinsäure in geringem Überschuss, ohne zu erwärmen, tritt Spaltung in Phenol und Salicyl-o-phosphinsäure ein:

[1] Dragendorf, Ermittelung der Gifte S. 317. Mit gelber, in der Wärme roter Farbe wird Salol von Schwefelsäure aufgenommen; Eisenchloridlösung macht dann grün, nach Wasserzusatz violett. Direkt oder bei Gegenwart von Wasser färbt es Eisenchlorid nicht wohl aber bei Gegenwart von Alkohol.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.P(OH)_2\end{matrix} + H.OH =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\OPO(OH)_2\end{matrix} + C_6H_5OH.$$

Es wurde nämlich Salol-O-phosphinsäure mit 15 % Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und zur Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur bei Seite gestellt. Nach etwa 24 Stunden nahm ich den festen Rückstand mit Wasser auf und leitete in die Lösung gewaschenes Kohlendioxydgas ein. Bei der nun erfolgten Ausschüttelung der wässerigen Lösung mit Äther wurde Phenol in grossen Mengen ausgezogen und als solches leicht durch Eisenchlorid und Bromwasser identifiziert. Nach Zusatz von Salzsäure zu der vom Phenol befreiten Flüssigkeit nahm Äther keine Salicylsäure auf; es musste diese also in Verbindung mit Phosphorsäure in Lösung sein. Als ich nun die saure wässerige Lösung eindampfte, schied sich Salicylsäure ab, und es war Phosphorsäure nachweisbar, in Übereinstimmung damit, dass sich die Salicyl-O-phosphinsäure beim Eindampfen mit Säuren zersetzt.

Erwärmt man dagegen Salol-O-phosphinsäure mit Alkalilauge oder dampft die vermischten Lösungen ein, so tritt völlige Spaltung in Salicylsäure, Phosphorsäure und Phenol ein:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO(OH)_2\end{matrix} + 2H_2O =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + H_3PO_4 + C_6H_5(OH).$$

Nach dem Ansäuern des mit Wasser aufgenommenen Abdampfungsrückstandes wurde Phenol mit heissen Wasserdämpfen übergetrieben und im Destillat, Salicylsäure im Rückstand in bekannter Weise charakterisiert.

Das Verhalten der Salol-O-phosphinsäure gegen sehr verdünnte Salzsäure bei 37 ° C sowohl, als auch ihre grosse Unbeständigkeit gegen Alkalien sprechen dafür,

dass die Säure als Arzneimittel sich in gleicher Weise wie Salol verwenden lässt, sich vor diesem aber durch seine Wasserlöslichkeit auszeichnet.

Bei einem physiologischen Versuche gab ich zweimal 1,5 g der Säure einem Hund ein und untersuchte dessen Urin, welcher nach jeder Gabe in den folgenden 24 Stunden aufgefangen wurde. Der Urin war jedesmal von gelbgrüner Farbe, hatte einen reichlichen Bodensatz, reagierte schwach sauer und gab direkt mit Eisenchlorid versetzt eine stark violette Färbung. Bei eingehender Untersuchung zeigte sich, dass die vermutete Spaltung in Phenol und Salicylsäure in der That vor sich gegangen war. Phenol wurde nach Zusatz von Salzsäure zu dem Urin durch Übertreiben mit Wasserdämpfen allerdings nur in geringer Menge erhalten, da wahrscheinlich der grösste Teil durch den Kreislauf des Blutes zerstört worden war, Salicylsäure hingegen lag in grosser Menge vor und wurde als solche aus dem von Phenol befreiten Urin mit Äther ausgezogen und nachgewiesen.

Salol-O-phosphinsaures Silber.

Wegen der grossen Empfindlichkeit gegen Reagentien konnten von der Salol-O-phosphinsäure nur schwierig Salze anorganischer Basen erhalten werden. Auf keine Weise gelang es mir, ein einigermassen analysenreines Baryumsalz zu erhalten, dagegen war die Darstellung eines Blei- sowie eines Silbersalzes (und war sowohl der Tetra- als auch der Dihydroxylsäure) relativ einfach.

Versetzt man eine konzentrierte wässerige Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit der zur Neutralisation erforderlichen Menge von Ammoniak (1,5 g Säure werden mit 20 cbcm ½ Normal-Ammoniaklösung genau gesättigt) und fügt eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat hinzu, so entsteht ein weisser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der, an der Saugpumpe schnell

ausgewaschen und vor Licht geschützt getrocknet, nach wiederholten Darstellungen dem Silbersalz einer Tetrahydroxylsäure (wenn auch nicht ganz genau) entsprach, also dem Salz

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_6H_5 \\ O.P(OAg)_4 \end{matrix}.$$

Silberbestimmung:

I. 0,2693 g Substanz gaben 0,2132 g Ag Cl,
II. 0,3481 g Substanz gaben 0,2640 g Ag Cl,

entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{13}H_9Ag_4PO_7$	I.	II.
Ag = 58,38 %.	Ag = 59,58 %	57,08 %.

Bei anderen Analysen verschiedener so hergestellten Salze fand ich 1—3 % Silber zu wenig, woraus ich vermutete, dass eine Verunreinigung mit etwas Silbersalz der Dihydroxylsäure vorliegen müsse.

In dem Bestreben, ein analysenreines Salz der Tetrahydroxylsäure zu erhalten, bekam ich jedoch bei einem Versuch das normale Salz

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_6H_5 \\ O.PO(OAg)_2 \end{matrix},$$

indem bei der Darstellung des Salzes in derselben Weise, aber bei einer Temperatur unter 0°, verfahren wurde.

Ich sättigte in einer Eiskochsalzmischung die Salol-O-phosphinsäure mit der berechneten Menge Ammoniaklösung, fügte konzentrierte Silbernitratlösung hinzu und erhielt einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher, mit Eiswasser ausgewaschen und vor Licht geschützt, getrocknet wurde.

Silberbestimmung:

0,3744 g Substanz gaben 0,2120 g Ag Cl,

entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_9Ag_2PO_6$	
Ag = 42,52 %.	Ag = 42,61 %.

Beide Silbersalze sind in heissem Wasser leicht löslich.

Salol-O-phosphinsaures Blei.

$$C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.PO_3Pb.}$$

Während die Darstellung des Silbersalzes viel Schwierigkeiten bot, erhielt ich leicht auf Zusatz von essigsaurem Blei zu einer konzentrierten wässerigen Lösung der Säure das Bleisalz als weissen, krystallinischen, aus feinen Blättchen bestehenden Niederschlag.

Bleibestimmung:

0,5029 g Substanz gaben 0,3094 g $PbSO_4$,
entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_9PbPO_6$	
Pb = 41,48 %.	Pb = 42,02 %.

Salol-O-phosphinsaures Anilin.

$$C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{O.PO<^{OH}_{ONH_3.C_6H_5}}.$$

Das Anilinsalz der Salol-O-phosphinsäure entstand leicht als weisser krystallinischer Niederschlag beim Vermischen gleicher Moleküle seiner Komponenten in alkoholischen Lösungen. Das Produkt, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, stellt feine seidenglänzende Krystallnadeln dar, welche bei 161° schmelzen und in Alkohol und heissem Wasser leicht, schwerer in kaltem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen im Reagenzglas verkohlt das Salz unter Abspalten von Anilin.

Elementar-Analyse:

I. 0,1441 g Substanz gaben 0,3124 g CO_2 und 0,0783 g H_2O,

II. 0,2788 g Substanz gaben 0,6032 g CO_2 und 0,1184 g H_2O,

entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{19}H_{18}NPO_6$	I.	II.
C = 58,91 %	C = 59,12 %	59,01 %
H = 4,65 %.	H = 6,03 %	4,72 %.

Stickstoffbestimmung:

0,261 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 767 mm und einer Temperatur von 14° C 8,4 cbcm N, entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{18}NPO_6$	
N = 3,62 %.	N = 3,83 %.

Salol-O-phosphinsaures Phenylhydrazin.

$$C_9H_4\begin{cases}COOC_6H_5\\O.PO\begin{cases}OH\\ONH_3.NHC_6H_5.\end{cases}\end{cases}$$

Das Phenylhydrazinsalz der Salol-O-phosphinsäure wird in ganz analoger Weise wie die vorhergehende Verbindung erhalten. Ich löste ein Molekül Phosphinsäure in wenig Alkokol und fügte eine konzentrierte alkoholische Lösung von einem Molekül frisch destillierten Phenylhydrazins hinzu; es entstand sofort eine krystallinische Fällung, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Phenylhydrazinsalz bildet weisse, bei 141° schmelzende Nädelchen, die sich leicht in Alkohol und Eisessig lösen. Beim Erhitzen tritt, wie beim Anilinsalz, Verkohlung und Abspaltung von Phenylhydrazin ein.

Stickstoffbestimmung:

0,2392 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 18° C 15 cbcm N, entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{19}N_2PO_6$	
N = 6,97 %.	N = 7,24 %.

Salol-O-phosphinsäurediäthylester.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_6H_5 \\ O.PO(OC_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

Beim Lösen des Salol-O-oxychlorphosphins in Alkohol und Kochen scheidet sich nach dem Versetzen mit Wasser der Äthylester als schweres Öl ab, das im Scheidetrichter zur Entfernung der Salzsäure ausgewaschen und dann mit Äther aufgenommen wird. Die Lösung trocknet man mit Kaliumkarbonat und destilliert den Äther ab. Der Ester bleibt dann als farblose, dickliche Flüssigkeit zurück, welche sowohl direkt, als auch nach der Destillation im luftverdünnten Raume jedesmal analysiert wurde. Die Analysen gaben jedoch mehrmals Werte, welche mit der berechneten Menge Kohlenstoff um ein Minus von circa 2 % differierten. Um zu einem reinen Produkt zu gelangen, liess ich nun frisch dargestelltes Natriumäthylat in berechneter Menge auf das Oxychlorphosphin in Benzollösung einwirken, indem ich während fünf Stunden die Mischung am Rückflusskühler erhitzte. Nach beendeter Reaktion wurde die Benzollösung vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert, das Benzol verflüchtigt und der ölige Rückstand wieder mit Äther aufgenommen und über Kaliumkarbonat getrocknet. Die filtrierte ätherische Lösung, abgedampft, gab eine reichliche Ausbeute eines wasserhellen Esters. Beim Versuch, denselben im luftverdünnten Raum zu destillieren, ging nur ein geringer Teil ohne Zersetzung über, der bei gleichem Druck und verschiedenen Temperaturen aufgefangen wurde.

I. Fraktion bei 120°—140° und 13 mm Druck,
II. „ „ 140°—150° „ „ „
III. „ „ 170°—180° „ „ „

Da die Analyse des bei 170°—180° und 13 mm Druck aufgefangenen Destillats nicht sehr genaue Zahlen gab, so wurde die I. und II. Fraktion zusammen einer nochmaligen Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Es ging nun der Ester bei 13 mm Druck

zwischen 105° und 115° ohne Rückstand über und bildete eine vollständige wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit.

Analyse des bei 170°—180° bei 13 mm Druck übergegangenen Destillats:

0,1646 g Substanz gaben 0,3550 g CO_2 und 0,0928 g H_2O, entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{19}PO_6$	
C = 58,29 %	C = 58,82 %
H = 5,43 %.	H = 6,28 %.

Elementar-Analyse des bei 105°—115° bei 13 mm Druck übergegangenen Destillats:

I. 0,1582 g Substanz ergaben 0,3381 g CO_2 und 0,0909 g H_2O,

II. 0,2579 g Substanz ergaben 0,5510 g CO_2 und 0,1435 g H_2O,

entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{17}H_{19}PO_6$	I.	II.
C = 58,29 %	C = 58,29 %	58,27 %
H = 5,43 %.	H = 6,37 %	6,19 %.

Das bei 105°—115° unter 13 mm Druck erhaltene Destillat erwies sich also als rein.

Salol-O-phosphinsäurediphenylester.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_6H_5 \\ O.PO(OC_6H_5)_2. \end{matrix}$$

Weit weniger Schwierigkeiten hatte ich bei der Darstellung des Salol-O-phosphinsäurediphenylesters, obgleich derselbe nur durch Einwirkung von Phenolnatrium auf das O-Oxychlorphosphin erhalten werden konnte.

Es wurden 5,5 g Säurechlorid in etwa 100 g wasserfreien Benzols gelöst und hierzu eine berechnete Menge

frisch bereiteten Phenolnatriums[1] in Benzol suspendiert hinzugefügt und die Mischung im Ölbade am Rückflusskühler während 10 Stunden auf 115°—120° erhitzt. Nachdem nach beendeter Reaktion das abgeschiedene Chlornatrium abfiltriert, und das Benzol abdestilliert worden war, hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, welche in einem Kältegemisch zu einer festen schmutzigen Masse erstarrte. Diese löste ich in wenig Alkohol. Nach einiger Zeit schieden sich aus der alkoholischen Lösung etwas gelblich gefärbte, quadratische Krystalle aus, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, wasserhell wurden.

Elementar-Analyse:

0,2339 g Substanz gaben 0,5790 g CO_2 und 0,0931 g H_2O, entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{25}H_{19}PO_6$	
C = 67,26 %	C = 67,51 %
H = 4,26 %.	H = 4,42 %.

Der Salol-O-phosphinsäurephenylester bildet wasserhelle Krystalle, die bei 76°—77° schmelzen und bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig sind. Die Ausbeute an dem Ester beträgt 50 %.

Dianilid der Salol-O-phosphinsäure.

$$C_6H_4{<}^{COOC_6H_5}_{O.PO(NH.C_6H_5)_2}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung brachte ich in einem grossen Reagenzglase zu 4 Molekülen freien Anilins 1 Molekül zerriebenes Salol-O-oxychlorphosphin. Dieses löste sich anfangs in der Base zu einer gelblichen dicken Flüssigkeit, dann trat besonders beim Reiben mit dem Glasstabe Erstarrung ein, unter heftiger Wärmeentwicklung, sodass für Kühlung gesorgt werden musste. Den zähen

[1] Eine Lösung von 3 g Phenol in 100 g wasserfreiem Benzol werden mit etwas mehr als der berechneten Menge = 0,75 g metallischen Natriums versetzt.

harzigen Rückstand behandelte ich nun in einem Mörser mit sehr verdünnter Salzsäure und wusch ihn dann mit destilliertem Wasser gut aus. Es wurde alsdann salzsaures Anilin aufgenommen, während das gebildete Dianilid zurückblieb, welches mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Elementar-Analyse:

0,1506 g Substanz ergaben 0,3741 g CO_2 und 0,0652 g H_2O,
entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{25}H_{21}N_2PO_4$	
C = 67,57 %	C = 67,74 %
H = 4,73 %.	H = 4,81 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1578 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 744 mm und bei einer Temperatur von 18° 8,9 cbcm N, entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{25}H_{21}N_2PO_4$	
N = 6,31 %.	N = 6,37 %.

Das Dianilid bildet feine weisse Nädelchen, welche bei 174°—175° schmelzen und in Alkohol sowie in Eisessig leicht, in heissem Benzol und Chloroform schwerer löslich sind. Aus der alkoholischen Lösung fällt der Ester auf Zusatz von Wasser flockig wieder aus. Die Ausbeute an dem Dianilid beträgt 95°—96°.

Diphenylhydrazid der Salol-O-phosphinsäure.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO\!<\!\begin{matrix}NH.NHC_6H_5\\NH\,NHC_6H_5\end{matrix}\end{matrix}.$$

Dieser Körper wurde in gleich leichter Weise wie das Anilid durch direkte Einwirkung von 4 Molekülen Phenylhydrazin auf 1 Molekül Salol-O-oxychlorphospin erhalten. Die Reaktion geht wieder unter grosser Wärme-

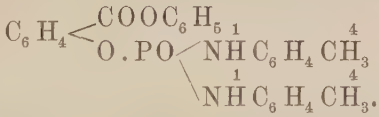
entwicklung vor sich, und der harzige Rückstand wird in analoger Weise wie beim Anilid mit sehr verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser zur Trennung von salzsaurem Phenylhydrazin behandelt. Das Hydrazid lässt sich auch leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten und bildet weisse, derbe Nadeln, die bei 170° schmelzen und sich (sehr leicht) in Alkohol, Benzol und Chloroform, kaum in Äther und Petroläther lösen.

Stickstoffbestimmung:

0,1362 g Säure gaben bei einem Barometerstand von 770 mm und einer Temperatur von 17° C 13,75 cbcm N, entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{25}H_{23}N_4PO_4$	
N = 11,81 %.	N = 11,87 %.

p-Ditoluid der Salol-O-phosphinsäure.



Das p-Toluid der Salol-O-phosphinsäure liess sich nicht in analoger Weise wie die beiden vorhergehenden Verbindungen darstellen, obwohl beim Zusammenmischen des Oxychlorphosphins mit dem p-Toluidin im äquivalenten Verhältnisse ebenfalls unter grosser Wärmeentwicklung Reaktion eintrat. Jedoch liess sich der gewünschte Körper nicht aus dem harzigen Rückstande isolieren. Auch als ich die beiden Ausgangsprodukte in Benzollösung aufeinander einwirken liess, kam ich nicht zum Ziel.

Nach mehreren Versuchen vermischte ich ätherische Lösungen von je 4 Mol. p-Toluidin mit 1 Mol. Salol-O-oxychlorphosphin miteinander. Anfangs blieb die Mischung klar, sie trübte sich dann nach kurzer Zeit und schied im Verlauf von einer halben Stunde salzsaures p-Toluidin ab. Nach dem Abfiltrieren dieses Salzes wurde der Äther

abdestilliert und der ölige Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure, zuletzt mit Wasser vollständig ausgewaschen. Erst nach längerem Reiben erstarrte das Öl zu einer krystallinischen Masse, welche aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert wurde.

Stickstoffbestimmung:

0,2604 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 768 mm und bei einer Temperatur von 20° C 13,4 cbcm N. entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{27}H_{25}N_2PO_4$	
$N = 5{,}90\ \%$.	$N = 5{,}95\ \%$.

Das Salol-O-phosphinsäure-p-Toluid bildet blendend weisse, voluminöse Krystallnadeln, welche bei 146° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, nicht aber in Wasser lösen.

Versuch zur Darstellung des Amids der Salol-O-phosphinsäure.

Durch Einwirkung von konzentrierter wässeriger Ammoniaklösung oder festem Ammoniumkarbonat auf einige Oxychlorphosphine erhielt A. Michaelis[1] leicht die entsprechenden Amide, während andere Oxychlorphosphine das phosphinsaure Ammonium lieferten.

Um zu dem Amid der Salol-O-phosphinsäure zu kommen, zerrieb ich gleiche Gewichtsteile rohen Salol-O-oxychlorphosphins und käuflichen Ammoniumkarbonats, jedes für sich, im Mörser. Beim Vermischen dieser Substanzen trat sofortige Einwirkung unter Bildung eines festen Klumpens ein, welcher nach einigen Minuten indessen sich unter starkem Aufschäumen und Entweichen von reichlicher Menge Kohlensäure verflüssigte. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, behandelte ich den Rückstand mit kaltem Wasser, wobei eine nochmalige Reaktion sich be-

[1] Annalen 293, 205.

merkbar machte, und Lösung der ganzen Masse mit Ausnahme einiger Öltropfen erfolgte. Die Öltröpfchen, zur Krystallisation gebracht, erwiesen sich als Orthochlorbenzoesäurephenylester, der somit aus dem nicht ganz reinen Oxychlorphosphin stammte.

Die Einwirkung von Ammoniumkarbonat auf das Oxychlorphosphin erklärt sich in der Weise, dass bei der ersten Reaktion intermediär das betreffende Amid gebildet war, bei der zweiten Reaktion jedoch unter Wasseraufnahme das Ammoniumsalz der Salol-O-phosphinsäure in Lösung ging.

Auch beim Behandeln des Oxychlorphosphins mit Ammoniak kam ich nicht zum gewünschten Resultat, es erfolgte hierdurch direkt Lösung bis auf einen geringen Rückstand von dem als Verunreinigung vorliegenden Ester.

Oxyphosphazoverbindung der Salol-O-phosphinsäure.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO=N.C_6H_5\end{matrix}.$$

Während die Anilide durch Einwirkung von Oxychlorphosphinen auf freies Anilin erhalten werden, entstehen bei Anwendung von salzsaurem Anilin je nach den Reaktionsbedingungen entweder Anilidchloride,

$$R.PO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\Cl,\end{matrix}$$

oder sehr beständige Oxyphosphazoverbindungen $R.PO=NC_6H_5$[1], zwei Körperklassen, von denen Michaelis und seine Schüler eine grosse Reihe von Verbindungen dargestellt haben.

Eine solche Phosphazoverbindung wird auch durch Einwirkung von Salol-O-oxychlorphosphin auf salzsaures Anilin erhalten. Es wurden zu diesem Zweck 9 g des Oxychlorphosphins und 4 g salzsaures Anilin mit wenig Xylol zu einem dicken Brei angerieben und das Ganze

[1] Ann. 293, 205.

12 Stunden lang im Ölbade auf 180° erhitzt. Schon nach den ersten Stunden machte sich ein reichliches Entweichen von Chlorwasserstoff bemerkbar, während bis auf einen geringen Rückstand im Kolben Lösung erfolgte und eine dunkelbraune Flüssigkeit entstand.

Zur Isolierung der entstandenen Verbindung wurde das zugesetzte Xylol sowie etwaige Verunreinigungen, wie freies Anilin, mit heissen Wasserdämpfen übergetrieben, der Rückstand im Kolben zur Entfernung von salzsaurem Anilin erst mit sehr verdünnter Salzsäure, dann mit warmem Wasser wiederholt ausgewaschen. Nach dem Erkalten hinterblieb eine feste schmutzig braune Masse, welche chlorfrei war, ein Beweis, dass sich ein Anilidchlorid nicht gebildet hatte. Der Rückstand wurde alsdann getrocknet und sowohl aus Alkohol, als auch aus Benzol umkrystallisiert.

Die Reacktion war im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.POCl_2\end{matrix} + NH_2C_6H_5.HCl =$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOC_6H_5\\O.PO\!=\!NC_6H_5\end{matrix} + 2\,HCl + HCl.$$

Elementar-Analyse:

0,3052 g Substanz gaben 0,7280 g CO_2 und 0,1190 g H_2O, entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{14}NPO_4$	
C = 64,96 %	C = 65,05 %
H = 3,99 %.	H = 4,33 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1842 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 21° C 6,6 cbcm N, entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{14}NPO_4$	
N = 3,99 %.	N = 4,08 %.

Da die Phosphazoverbindung bei sehr hoher Temperatur unzersetzt flüchtig ist, suchte ich den Siedepunkt mit Hülfe eines Stickstoffthermometers festzustellen, indessen stieg bei der Destillation die Quecksilbersäule schnell über 600°, sodass der Versuch unterbrochen werden musste.

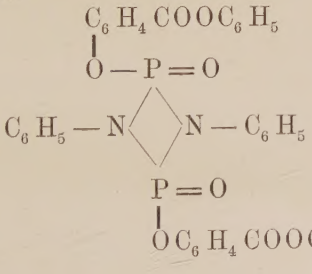
Das Destillat war anfängs zähe, erstarrte aber beim Reiben und zeigte dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt. Eine Stickstoffbestimmung des Destillats gab z. B. folgende Werte.

0,1540 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 758 mm und bei einer Temperatur von 18° C 5,5 cbcm N, entsprechend einem Gehalt von:

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{14}NPO_4$	
$N = 3{,}99\,\%$.	$N = 4{,}11\,\%$.

Die Oxyphosphazoverbindung schmilzt bei 152°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, ist unlöslich in Wasser. Durch die leichtere Löslichkeit in den angegebenen Lösungsmitteln, besonders aber durch die Analysen und seine vollständige Flüchtigkeit bei hoher Temperatur unterscheidet sich dieser Körper von dem Anilid der Salol-O-phosphinsäure.

Wahrscheinlich muss die Formel dieser Phosphazoverbindung, wie die aller O-Phosphazoverbindungen, verdoppelt werden, in der Weise, dass ein viergliedriger Ring zu stande kommt.



Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis für die mir jederzeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung bei meiner Arbeit auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, im November 1898.